

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 226/06, C11D 3/37	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26229 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00575 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1996 (10.02.96) (30) Prioritätsdaten: 195 05 750.3 20. Februar 1995 (20.02.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHNEIDER, Karl-Heinrich [DE/DE]; Am Kelleracker 20, D-67271 Kleinkarlbach (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: AGGLOMERATED FINE-PARTICLE CROSS-LINKED VINYL IMIDAZOLE COPOLYMERS, PROCESSES FOR PRODUCING THE SAID COPOLYMERS AND THE USE THEREOF		
(54) Bezeichnung: AGGLOMERIERTE, FEINTEILIGE, VERNETZTE VINYLIMIDAZOL-COPOLYMERISATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG		
<div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">(I)</p> </div>		
(57) Abstract <p>The invention concerns agglomerated finely divided cross-linked vinyl imidazole copolymers obtainable by radically initiated polymerisation of N-vinyl imidazoles of formula (I) in which R, R¹ and R² are identical or different and represent H, C₁-C₄ alkyl or phenyl, with at least one cross-linking agent, optionally with other water-soluble monoethylenically unsaturated monomers and optionally with water-insoluble monoethylenically unsaturated monomers, in the aqueous phase of a water-in-oil emulsion in the presence of at least one emulsifier made from block copolymers of the type AB or ABA or from comb copolymers built up from A and B, A being a hydrophobic polymer block with a molar mass of more than 500 g/mol and B a hydrophilic polymer block with a molar mass of more than 500 g/mol, for stabilising the water-in-oil-monomer emulsion; followed by azeotropic distillation of the water from the water-in-oil-polymer suspension emulsion and isolation of the polymers. The invention also concerns processes for producing these agglomerated finely divided cross-linked vinyl imidazole copolymers and the use of the copolymers as additives to washing products to prevent colour transfer during washing.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Agglomerierte, feinteilige, vernetzte Vinylimidazol-Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylimidazolen der Formel (I), in der R, R¹, R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, mit mindestens einem Vernetzer, gegebenenfalls anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in der wässrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart mindestens eines Emulgators aus Blockcopolymerisaten des Typs AB oder ABA oder aus A und B aufgebauten Kammcopolymerisaten, wobei A ein hydrophober Polymerblock mit einer Molmasse von > 500 g/mol und B ein hydrophiler Polymerblock mit einer Molmasse von > 500 g/mol ist, zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension und Isolieren der Polymerisate, Verfahren zur Herstellung der genannten agglomerierten, feinteiligen, vernetzten Vinylimidazol-Copolymerisate und Verwendung der Copolymerisate als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

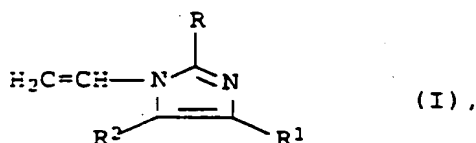
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Agglomerierte, feinteilige, vernetzte Vinylimidazol-Copolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft agglomerierte, feinteilige, vernetzte Vinylimidazol-Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylimidazolen der Formel

10



15

in der R, R¹, R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, mit mindestens einem Vernetzer,

20 - gegebenenfalls anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

- gegebenenfalls wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

25

in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart mindestens eines Emulgators zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension und Isolieren der Polymerisate,

30 Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.

Aus der DE-A-3 324 835 sind vernetzte 1-Vinyl-imidazol-Polymerisate bekannt, die durch Polymerisieren von 1-Vinyl-imidazol mit mindestens einem Vernetzer in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart eines lipophilen Schutzkolloids zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion und eines Radikale bildenden Polymerisationsinitiators und anschließendes azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension und Isolieren der perlformigen Polymerisate hergestellt werden. Um die Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion zu stabilisieren verwendet man lipophile Schutzkolloide wie beispielsweise Cellulose-derivate, polymere Maleinsäurederivate mit Alkylvinylethern, 45 Sorbitanester, ethoxylierte Fettsäureamide, Glycerinfettester und Umsetzungsprodukte von Polybutadienölen, die Allyl-ständige Wasserstoffatome enthalten, mit Maleinsäureanhydrid. Man erhält

perlförmige vernetzte Vinylimidazol-Copolymerisate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 bis 150 µm.

Aus der EP-A-0 412 388 sind feinteilige agglomerierte Polymerisatpulver bekannt, die durch Polymerisieren von wasserlöslichen Monomeren in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart von Wasser-in-Öl-Emulgatoren und von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, azeotropes Entwässern der Wasser-in-Öl-Polymer suspensionen und Agglomerieren der Primärteilchen in Gegenwart von Schutzkolloiden und Isolieren der suspendierten, agglomerierten Polymerisatpulver hergestellt werden. Als geeignete wasserlösliche Monomere werden beispielsweise Mischungen aus N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol angegeben. Die wasserlöslichen Monomeren können gegebenenfalls in Gegenwart von 50 bis 5.000 ppm mindestens eines Vernetzers polymerisiert werden. Die agglomerierten Teilchen haben eine mittlere Teilchengröße von mindestens 50 µm. Sie zerfallen beim Eintragen in Wasser leicht in die Primärteilchen, die eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 20 µm haben.

20

Aus der EP-A-0 623 630 sind Wasser-in-Öl-Polymer-Emulsionen bekannt, die durch Polymerisieren von wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion erhältlich sind. Die entstehenden, wasserlöslichen Polymerisate haben eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 20 µm. Als in Betracht kommende Monomere werden auch N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol genannt. Die Öl-Phase der Wasser-in-Öl-Polymer-Emulsionen besteht zu mindestens 50 Gew.% aus einem Öl pflanzlicher oder tierischer Herkunft. Die Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion wird mit Hilfe einer Emulgatormischung stabilisiert, die aus folgenden Komponenten besteht:

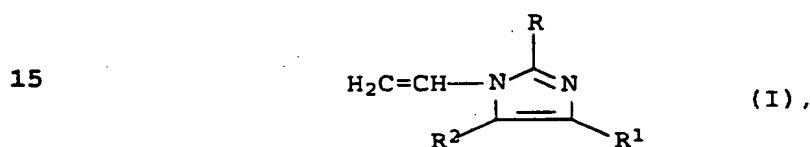
- (a) 5 bis 95 Gew.-% eines Block- oder Pfropfcopolymeren der allgemeinen Formel $(A-COO)_m-B$, in der A ein hydrophobes Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol auf Basis einer Poly(hydroxycarbonsäure) ist, B ein bifunktionelles hydrophiles Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol auf Basis eines Polyalkylenoxids ist und m mindestens 2 ist und
- (b) 5 bis 95 Gew.-% eines anderen Wasser-in-Öl-Emulgators mit einer Molmasse <1.000 g/mol, z.B. Sorbitanmonooleat.

Die Wasser-in-Öl-Polymer-Emulsionen enthalten außerdem ein Netzmittel, das beim Eintragen der Emulsionen in Wasser eine Inversion der Phasen bewirkt und die Polymeren freisetzt, so daß sie

sich relativ rasch auflösen. Die Polymerisate werden jedoch nicht in fester Form isoliert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, agglomerierte, feinteilige vernetzte Vinylimidazol-Polymerisate zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit agglomerierten, feinteiligen, vernetzten Vinylimidazol-Copolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylimidazolen der Formel



in der R, R¹, R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, mit mindestens einem Vernetzer,

- gegebenenfalls anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 25 - gegebenenfalls wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart mindestens eines Emulgators zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymer suspension und Isolieren der Polymerisate, wenn man als Emulgator Blockcopolymerisate des Typs AB oder ABA oder aus A und B aufgebaute Kammpolymerisate einsetzt, wobei A ein hydrophober Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol und B ein hydrophiler Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol ist.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der genannten agglomerierten, feinteiligen, vernetzten Vinylimidazol-Copolymerisaten nach Anspruch 1 durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylimidazolen der Formel I mit mindestens einem Vernetzer,

- gegebenenfalls anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 45

- gegebenenfalls wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart
5 mindestens eines Emulgators zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension und Isolieren der feinteiligen Polymerisate, wenn man als Emulgator Blockcopolymerisate des Typs AB oder ABA oder aus A und B aufgebaute Kammpolymerisate ein-
10 setzt, wobei A ein hydrophober Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol und B ein hydrophiler Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol ist.

Als Monomere der Formel I eignen sich beispielsweise 1-Vinyl-
15 imidazol, 1-Vinyl-2-methyl-imidazol, 1-Vinyl-2-ethyl-imidazol, 1-Vinyl-2-ethyl-4-methyl-imidazol, 1-Vinyl-2-ethyl-5-methyl-imidazol, 1-Vinyl-4-methyl-imidazol und 1-Vinyl-5-methyl-imidazol. Aus dieser Gruppe von Monomeren werden 1-Vinyl-imidazol und 1-Vinyl-2-methyl-imidazol besonders bevorzugt. Die bei der Poly-
20 merisation eingesetzten Monomermischungen enthalten beispielsweise 10 bis 99,9, vorzugsweise 20 bis 99,5, ganz besonders bevorzugt 35 bis 99,5 Gew.-%, mindestens eines Vinyl-imidazols der Formel I.

25 Als Vernetzter kommen solche Monomeren in Betracht, die mindestens 2 nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrunde-
30 liegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen. Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol,
35 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglycol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol,
40 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thiopentan-1,5-diol, sowie Poly-
45 ethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch

Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, 5 Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden.

10

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für 15 solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäure verestern, 20 beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 25 der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet sind außerdem geradkettig oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. 30 Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 - 20 000. Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allyl- 35 amine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbon- 40 säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten und von mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid.

5

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden.

- 10 Bevorzugte Vernetzer sind Di(meth)acrylester von Polyalkylenoxiden mit mindestens 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül, Di- oder Tri(meth)acrylester von Polyhydroxy-Verbindungen, die gegebenenfalls mit 1 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten pro OH-Gruppe umgesetzt sein können, Methylenbisacrylamid, Ethylenbisacrylamid,
- 15 Divinyldioxan, Triallylamin, N,N'-Divinylethylenharnstoff und N,N'-Divinyldiimidazol. Ein besonders bevorzugt eingesetzter Vernetzer ist N,N'-Divinylethylenharnstoff. Die Vernetzter werden in Mengen von 0,1 bis 90, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-% eingesetzt.
- 20 Bei der Herstellung der Copolymerisate kann man gegebenenfalls andere wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere mitverwenden, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-oxazolidon und N-Vinyltriazol. Die zur Polymerisation eingesetzte Monomer-Mischungen können außerdem folgende andere wasserlösliche
- 25 Monomere enthalten:

- Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, 1-Vinyl-3-alkylimidazolium-Salze mit 1 bis 30 C-Atomen in der Alkylkette, Diethyl- und Dimethylaminoalkyl(meth)acrylate und -(meth)acryl-
- 30 amide oder daraus abgeleitete quaternäre Ammoniumsalze, Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 6 C-Atomen in der Alkylkette. Besonders bevorzugt wird N-Vinylpyrrolidon eingesetzt.

- Die gegebenenfalls bei der Copolymerisation eingesetzten anderen
- 35 wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren werden beispielsweise in Mengen bis zu 89,9 %, bezogen auf die Monomer-Mischung, verwendet. Falls sie zur Modifizierung der Vinylimidazol-Copolymerisate eingesetzt werden, verwendet man sie vorzugsweise in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%.

40

- Bei der Copolymerisation können gegebenenfalls wasserunlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere zur Modifizierung der vernetzten Copolymerisate mitverwendet werden. Die wasserunlöslichen Monomeren werden dabei lediglich in einer Menge eingesetzt, daß
- 45 die Monomer-Mischungen noch wasserlöslich sind. Geeignete wasserunlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere sind beispielsweise Acrylester von Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoff-Atomen,

z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäureisobutylester und Acrylsäure-2-ethylhexylester sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, Vinylester von gesättigten C₁-bis C₄-Carbonsäuren, beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, 5 Vinylpropionat und Vinylbutyrat sowie Maleinester, z.B. Maleinsäuredimethylester.

Falls man bei der Polymerisation wasserunlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere zur Modifizierung mitverwendet, setzt man 10 diese Monomeren vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% ein.

Die Synthese der vernetzten Copolymerisate erfolgt nach den bekannten Verfahren der umgekehrten Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wobei man die Monomeren in wäßriger Lösung in einem 15 mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel unter Verwendung eines Emulgators zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion und mindestens eines Radikale bildenden Polymerisationsinitiators emulgiert und polymerisiert. Erfindungsgemäß verwendet man als Emulgator zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, 20 Blockcopolymerisate des Typs AB oder ABA oder aus A und B aufgebaute Kammcopolymerisate, wobei A ein hydrophober Polymerblock mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol und B ein hydrophiler Polymerblock mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol ist.

25 Als Öl-Phase der Reaktionsmischung sind alle Lösemittel geeignet, die mit Wasser einer Temperatur von 25°C zu weniger als 5 % mischbar sind.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Silikone, aliphatische, 30 aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 40 bis 200°C. Die bevorzugten Kohlenwasserstoffe sind Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, i-Octan, Methylcyclohexan, Toluol, Xylol oder Mischungen der genannten Kohlenwasserstoffe. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe mit 35 einem Siedebereich von 50 bis 150°C. Die Öl-Phase der Wasser-in-Öl-Polymersuspensionen beträgt in den meisten Fällen beispielsweise 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion.

Die Polymerisation der Monomeren wird in Gegenwart der üblichen 40 Polymerisationsinitiatoren durchgeführt. Zum Einsatz gelangen beispielsweise Verbindungen wie Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl- 45 valeronitril), tert.-Butylperoctoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperpivalat sowie Redoxsysteme z.B. Mischungen aus Ammoniumpersulfat und Eisen-II-Sulfat. Die

Polymerisationsinitiatoren werden in den üblichen Mengen eingesetzt, z.B. 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Die Polymerisation kann z.B. so geführt werden, daß man zunächst in Gegenwart von 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens eines Initiators die Monomeren weitgehend polymerisiert und bei einer Nachpolymerisation nochmals 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Menge an Monomeren, zusetzt. Die Nachpolymerisation kann beispielsweise bei der selben Temperatur vorgenommen werden wie die Hauptpolymerisation oder auch bei höheren Temperaturen, d.h. beispielsweise bei Temperaturen, die 5 bis 40°C oberhalb der Temperatur liegen, bei der die Hauptpolymerisation durchgeführt wird. Man kann einen einzigen Initiator oder auch eine Mischung aus verschiedenen Initiatoren verwenden. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, eine Mischung aus zwei Initiatoren einzusetzen, die unterschiedliche Halbwertszeiten haben.

Die zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Emulsion erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgatoren sind aus mindestens einem hydrophilen und mindestens einem hydrophoben Block aufgebaut, wobei die Blöcke jeweils Molmassen von mehr als 500 bis 100.000, vorzugsweise 550 bis 50.000 und ganz besonders bevorzugt 600 bis 20.000 haben. Die Emulgatoren können kammartig oder linear aufgebaut sein. Lineare Blockcopolymerisate des Typs AB oder des Typs ABA, wobei A einen hydrophoben und B einen hydrophilen Polymerblock darstellt, sind bekannt, vgl. EP-A-0 000 424 und EP-A-0 623 630. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgatoren in dem benutzten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel löslich.

Die hydrophilen Blöcke sind für sich genommen zu mehr als 1 %, vorzugsweise 5 Gew.-% in Wasser bei 25°C löslich. Beispiele sind Blöcke, die aus Ethylenoxid, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten, gegebenenfalls in Mischung untereinander, aufgebaut sind. Die Hydroxylgruppen der Alkylenoxidblöcke können durch Sulfat- oder Phosphatestergruppen zusätzlich modifiziert werden. Geeignete weitere Blöcke leiten sich ab von Polytetrahydrofuran, Poly(1,3-dioxolan), Poly(2-methyl-2-oxazolin), Polyethylenimin, Polyvinylalkohol, Polyvinylamin, Polyvinylpyrrolidon, Poly(meth)acrylsäure, Polyamidoaminen, Gelatine, Cellulosederivaten oder Stärke. Besonders bevorzugt werden Blöcke auf Basis von Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten.

Die hydrophoben Teile der Emulgatoren bestehen beispielsweise aus Blöcken von Polystyrol, Polyalkyl(meth)acrylaten, Polysiloxanen, Poly(hydroxyalkansäuren) wie z.B. Polykondensaten aus 2-Hydroxypropansäure, 2-Hydroxybutansäure, 2-Hydroxyisobutansäure,

2-Hydroxyheptansäure, 10-Hydroxydecansäure, 12-Hydroxydodecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, 16-Hydroxyhexadecansäure, 2-Hydroxystearinsäure, 2-Hydroxyvaleriansäure oder die entsprechenden aus Lactonen erhaltenen Kondensate, Kondensate aus Diolen und Dicarbonsäuren wie Polyethylenadipat, Polylactame wie Polycaprolactam, Polyisobutylen oder Polyurethane. Bevorzugt werden Blöcke aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polybutylmethacrylat, Polyhydroxyalkansäuren mit mehr als 10 C-Atomen in der Alkaneinheit, Polydimethylsiloxanen oder Polyisobutylenen. Ganz besonders bevorzugt werden Blöcke aus Polystyrol, Polyhydroxyfettsäuren wie Poly(12-hydroxystearinsäure) oder Polydimethylsiloxanen.

Als Emulgator werden vorzugsweise solche Blockcopolymerisate eingesetzt, wobei

- A ein hydrophober Polymerblock aus der Gruppe Polystyrol, Poly(hydroxycarbonsäuren), Polydimethylsiloxane oder Polyisobutylene und

20

- B ein hydrophiler Polymerblock aus der Gruppe der C₂- bis C₄-Polyalkylenglykole

ist.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgatoren werden in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.

Bei der Polymerisation kann man gegebenenfalls zusätzlich solche Emulgatoren mitverwenden, die üblicherweise bei der umgekehrten Emulsionspolymerisation eingesetzt werden. Falls solche Emulgatoren mitverwendet werden, führt man die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 7 Gew.-% mindestens eines Wasser-in-Öl-Emulgators aus der Gruppe der Ester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren mit Glycerin, Sorbitan, Saccharose, Polyglycerin oder der entsprechenden ethoxylierten Alkohole durch, wobei man pro Mol der Alkohole bis zu 80 mol Ethylenoxid addiert.

40

Bei der Herstellung der Wasser-in-Öl-Polymerisate kann man gegebenenfalls zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Netzmittels mit einem HLB-Wert von mehr als 10 verwenden. (Zur Definition des HLB-Wertes vgl. W. C. Griffin,

Journal of Society of Cosmetic Chemist, Band 1, 311 (1950)). Geeignete Netzmittel mit einem HLB-Wert von mehr als 10 sind beispielsweise ethoxylierte Alkylphenole, Dialkylester von Natrium-

sulfosuccinaten, bei der die Alkylgruppe mindestens 3 Kohlenstoffatome hat, Seifen, die sich von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten, Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylsulfaten mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen sowie ethoxylierte Fettalkohole und ethoxylierte Amine.

Die Polymerisation erfolgt in der üblichen Weise z.B. durch Erhitzen der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsionen unter Durchmischen bei Temperaturen in dem Bereich von 30 bis 140, vorzugsweise 40 bis 120°C. Die Konzentration des Polymeren beträgt beispielsweise 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsuspension. Um die Polymerisate aus den Emulsionen zu gewinnen, wird das Wasser aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension azeotrop abdestilliert. Nach der Entwässerung liegen Polymersuspensionen vor, aus denen das Polymer leicht gewonnen werden kann, z.B. durch Zentrifugieren oder Abfiltrieren der Polymerisate. Ein wichtiges Merkmal der Erfindung ist, daß die erhaltenen Polymerisate in agglomerierter Form vorliegen. Die Agglomerate sind aus Primärteilchen aufgebaut, die einen mittleren Teilchendurchmesser von bis zu 35 µm besitzen. Die Größe der Primärteilchen beträgt in den meisten Fällen unter 20, vorzugsweise von 0,05 bis 5 µm. Die Agglomerate haben mittlere Teilchendurchmesser, die beispielsweise in dem Bereich von 1 bis 250, bevorzugt 2 bis 100 µm betragen. Das Verfahren wird insbesondere so geführt, daß agglomerierte Teilchen mit einer Größe von 2,5 bis 35 µm entstehen. Die Agglomerate werden oft bereits während der Polymerisationsphase gebildet. Die Agglomeration kann daneben auch während der azeotropen Destillation eintreten.

Die Agglomeration kann durch Zusatz eines Hilfsmittels, beispielsweise von Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Polyvinylalkoholen oder teilverseiften Polyvinylacetaten, Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und Alkenen, Copolymerisaten aus Ethylen und Acrylsäure, Copolymerisaten aus Maleinsäure und Acrylsäure, Celluloseethern, Celluloseestern, Carboxymethylcellulosen, Polyolen wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol oder Polyvinylpyrrolidonen unterstützt werden. Die Menge des Agglomerationshilfsmittels beträgt 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymerisats. Üblicherweise wird das Hilfsmittel erst nach Beendigung der Polymerisation der Wasser-in-Öl-Polymersuspension zugesetzt. Die oben angegebenen Teilchengrößen für die agglomerierten Teilchen beziehen sich auf die wasserfreien Polymerisate. Beim Einrühren in Wasser können die Agglomerate in kleinere Agglomerate oder in die Primärteilchen zerfallen.

Die agglomerierten, feinteiligen, vernetzten Copolymerisate werden beispielsweise als Zusatz zu Waschmitteln in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierung, zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs verwendet. Die feinteiligen, vernetzten Copolymerisate eignen sich außerdem zur Absorption von Schwermetallen aus Abwässern oder Getränken.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

10

Blockcopolymer 1

ABA-Blockcopolymer aus Polyhydroxystearinsäure und Polyethylenoxid mit einem Molekulargewicht von etwa 7.500, vertrieben unter dem Namen Hypermer B 246 von der Firma ICI.

15

Blockcopolymer 2

AB-Blockcopolymer aus einer Polystyroleinheit mit einem Molekulargewicht von ca. 3.000 und einem Polyethylenoxid-Block mit etwa 25 Ethylenoxideinheiten im Molekül.

20

Blockcopolymer 3

Alkyl- und polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan; Verkaufsprodukt der Firma Goldschmidt AG, Deutschland, unter dem Namen "Tegopren 7006".

25

Beispiel 1

30

In einer Rührapparatur mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde ein Gemisch aus 800 g Cyclohexan, 5 g Sorbitanmonooleat, 5 g Blockcopolymer 1 und 1 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom bis zum schwachen Sieden unter Rückfluß erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde während 30 Minuten ein Zulauf aus 100 g N-Vinylpyrrolidon, 100 g N-Vinylimidazol, 10 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 140 g Wasser zugegeben. Der Ansatz wurde weitere 6 Stunden bei schwachem Sieden unter Rückfluß gerührt.

35

40

Anschließend wurde das Wasser azeotrop abdestilliert, das erhaltene Produkt abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Man erhielt ein feines weißes Pulver, das aus Agglomeraten mit einer mittleren Teilchengröße von 5,6 µm bestand (bestimmt durch Fraunhofer-Beugung in Cyclohexan-Suspension). Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des getrockneten Pulvers zeigte den Aufbau der Agglomerate aus kleineren Primär-

45

12

teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 0,5 μm . Der wasserlösliche Anteil im Polymer, bestimmt durch Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur, betrug weniger als 2 %.

5

Beispiele 2 bis 9

Beispiel 1 wurde mit den jeweils aus der Tabelle ersichtlichen Änderungen wiederholt. Die mittleren Teilchengrößen der Agglomerate sind in der Tabelle ebenfalls angegeben.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle

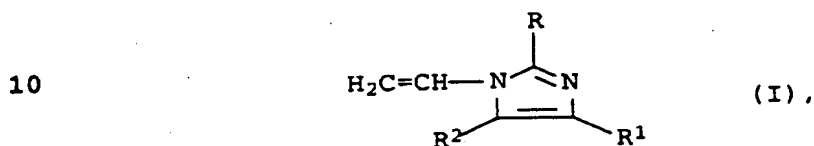
Bei- spiel	N-Vinyl- imidazol	N-Vinyl- pyrrolidon	Polymeremulgator	Emulgator	mittlere Teilchen- größe der agglome- rierten Teilchen
2	134 g	66 g	5 g Blockcopolymer 1	5 g Sorbitanmonooleat	12,1 µm
3	66 g	134 g	5 g Blockcopolymer 1	5 g Sorbitanmonooleat	24,5 µm
4	100 g	100 g	5 g Blockcopolymer 1	5 g Sorbitanmono- laurat	6,0 µm
5	100 g	100 g	5 g Blockcopolymer 1	5 g Emulgator 1a)	1,5 µm ^{b)}
6	125 g	75 g	2,5 g Blockcopolymer 1	2,5 g Sorbitanmono- oleat	43,2 µm
7	100 g	100 g	5 g Blockcopolymer 2	5 g Sorbitanmonooleat	21,4 µm
8	100 g	100 g	5 g Blockcopolymer 3	5 g Polyoxiethylen- sorbitanmonooleat	17,3 µm
9	100 g	-	5 g Blockcopolymer 1	2 g Glycerinsesqui- oleat	8,8 µm

a) Emulgator 1: Glycerinmonooleat, das mit 25 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül umgesetzt worden war.

b) Das Reaktionsprodukt nach azeotroper Trocknung war eine feine, sedimentationsstabile Suspension, die durch Eindampfen isoliert wurde. Die Teilchengröße wurde vor dem Eindampfen bestimmt.

Patentansprüche

1. Agglomerierte, feinteilige, vernetzte Vinylimidazol-Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylimidazolen der Formel



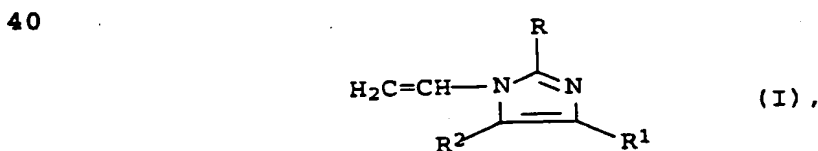
15 in der R, R¹, R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, mit mindestens einem Vernetzer,

- 20 - gegebenenfalls anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 20 - gegebenenfalls wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

25 in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart mindestens eines Emulgators zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension und Isolieren der Polymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgator Blockcopolymerisate des Typs AB oder ABA oder aus A und B

30 aufgebaute Kammcopolymerisate einsetzt, wobei A ein hydrophober Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol und B ein hydrophiler Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol ist.

- 35 2. Verfahren zur Herstellung von agglomerierten, feinteiligen, vernetzten Vinylimidazol-Copolymerisaten nach Anspruch 1 durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylimidazolen der Formel



45

in der R, R¹, R² gleich oder verschieden sind und für H, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, mit mindestens einem Vernetzer,

- 5 - gegebenenfalls anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- gegebenenfalls wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

10

in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart mindestens eines Emulgators zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Monomer-Emulsion, azeotropes Abdestillieren des Wassers aus der Wasser-in-Öl-Polymersuspension und Isolieren der feinteiligen Polymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgator Blockcopolymerisate des Typs AB oder ABA oder aus A und B aufgebaute Kammcopolymerisate einsetzt, wobei A ein hydrophober Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol und B ein hydrophiler Polymerblock mit einer Molmasse von >500 g/mol ist.

15

20

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgator Blockcopolymerisate einsetzt, wobei

25

- A ein hydrophober Polymerblock aus der Gruppe Polystyrol, Poly(hydroxycarbonsäuren), Polydimethylsiloxane oder Polyisobutylene und

30

- B ein hydrophiler Polymerblock aus der Gruppe der C₂- bis C₄- Polyalkylenglykole

ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, einsetzt.

35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Wasser-in-Öl-Emulgators aus der Gruppe der Ester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren mit Glycerin, Sorbitan, Saccharose, Polyglycerin oder der entsprechenden ethoxylierten Alkohole durchführt, wobei man pro Mol der Alkohole bis zu 80 Mol Ethylenoxid addiert.

40

45

6. Verwendung der agglomerierten, feinteiligen, vernetzten Copolymerisate nach Anspruch 1 als Zusatz zu Waschmitteln in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierung, zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 96/00575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F226/06 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 623 630 (BASF) 9 November 1994 cited in the application ---	
A	DE,A,33 24 835 (CASELLA AG.) 17 January 1985 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1996

Date of mailing of the international search report

20. 06. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 96/00575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-623630	09-11-94	DE-A- 4315172	10-11-94
DE-A-3324835	17-01-85	CA-A- 1238445	21-06-88
		EP-A,B 0134921	27-03-85
		JP-A- 60036513	25-02-85
		US-A- 4576973	18-03-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 96/00575

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F226/06 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 623 630 (BASF) 9. November 1994 in der Anmeldung erwähnt	
A	DE,A,33 24 835 (CASELLA AG.) 17. Januar 1985 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20. 06. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 96/00575

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-623630	09-11-94	DE-A- 4315172	10-11-94

DE-A-3324835	17-01-85	CA-A- 1238445	21-06-88
		EP-A,B 0134921	27-03-85
		JP-A- 60036513	25-02-85
		US-A- 4576973	18-03-86

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.